

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2682921号

(45) 発行日 平成9年(1997)11月26日

(24) 登録日 平成9年(1997)8月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 L 51/06  
C 08 K 5/49  
C 08 L 77/06  
// (C 08 L 51/06  
77:06

識別記号 廣内整理番号

F I  
C 08 L 51/06  
C 08 K 5/49  
C 08 L 77/06

技術表示箇所

請求項の数1(全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-312734  
(22) 出願日 平成3年(1991)11月27日  
(65) 公開番号 特開平5-43768  
(43) 公開日 平成5年(1993)2月23日  
(31) 優先権主張番号 特願平2-339331  
(32) 優先日 平2(1990)11月30日  
(33) 優先権主張国 日本(JP)

(73) 特許権者 000005887  
三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(73) 特許権者 000006895  
矢崎総業株式会社  
東京都港区三田1丁目4番28号  
(72) 発明者 山本実裕  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72) 発明者 西村勝成  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 鈴木俊一郎  
審査官 一色由美子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テレフタル酸成分単位20~100モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0~80モル%および/または炭素原子数4~20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0~80モル%とからなるジカルボン酸成分単位と、脂肪族ジアミン成分単位および/または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位から構成され、そして、30°C濃硫酸中で測定した極限粘度が0.5~3.0dL/gの範囲内にあり、かつ融点が280°C以上の芳香族ポリアミド；40~95重量%。

(B) 結晶化度35%以上のグラフト変性ポリプロピレン；5~60重量%、

(C) 脂肪族ポリアミド；0~20重量%、および

(D) リン系酸化防止剤からなる樹脂組成物であり、

2

該樹脂組成物中におけるリン系酸化防止剤(D)の含有量が、(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計重量100重量部に対して0.05~2重量部の範囲内にあることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、新規な熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは本発明は、高い韌性を有する成形体を調製するのに特に適した熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 自動車用外装部品、エンジンルーム内部品、自動車用電装部品、電動工具、一般工業部品および電気・電子部品等として、芳香族ポリアミドの使用が検討されている。こうした用途に使用される樹脂

は、耐熱性、低吸水性、強度および経済性などの特性が優れていることが必要である。

【0003】芳香族ポリアミドは、耐熱性および低吸水性に優れた樹脂であるが、韌性に関してはさらに改良の余地がある。芳香族ポリアミドの改良に際しては、芳香族ポリアミドが有している優れた特性を損なうことなく、必要とされる特性を樹脂に賦与することが必要である。

【0004】このような芳香族ポリアミドに関して既に種々の改良が試みられている。このような改良の例としては、例えば特開昭60-144362号公報等に記載された組成物がある。これは本出願人の出願に係るものであり、具体的には芳香族ポリアミドと特定の変性 $\alpha$ -オレフィン系弾性重合体とを含む組成物である。

【0005】しかしながら、ここに開示されているポリアミド組成物では、一般的な溶融成形法で製造されるエンジニアリングプラスチック製品を想定して耐熱性が検討されており、韌性については考慮されていない。

【0006】また、芳香族ポリアミドに脂肪族ポリアミドを配合してその特性を改良しようとする試みもなされている（例えば、本出願人の出願に係る特開昭62-57458号公報参照）。

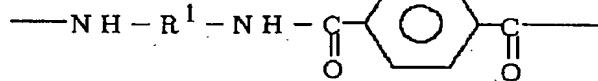
【0007】しかしながら、このような脂肪族ポリアミドの配合によっては、芳香族ポリアミドから形成される成形体を加熱することにより生ずる韌性の低下に関しては、有効性が低いことが判明した。

【0008】

【発明の目的】本発明は、優れた韌性を有すると共に、衝撃強度および耐熱性に優れた成形体を製造することができる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A)テレフタル酸成分単位20~100モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0~80モル%および/または炭素原子数4~20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0~80モル%とかなるジカルボン酸成分\*



【0015】…[I-a]

ただし、上記式[I-a]において、R<sup>1</sup>は、二価の炭化水素基、好ましくは炭素原子数4~18のアルキレン基を表わす。

【0016】この特定のジカルボン酸成分単位[a]は、全部が上記[I-a]で表される成分単位である必要はなく、上記のようなテレフタル酸成分単位(a-1)の一部が他のジカルボン酸成分単位であってもよい。

【0017】このようなテレフタル酸成分以外の他のカ

\* 単位と、脂肪族ジアミン成分単位および/または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とかなる繰返し単位から構成され、そして、30°C濃硫酸中で測定した極限粘度が0.5~3.0 dl/gの範囲内にあり、かつ融点が280°C以上の芳香族ポリアミド；40~95重量%、(B)結晶化度35%以上のグラフト変性ポリプロピレン；5~60重量%、(C)脂肪族ポリアミド；0~20重量%、および(D)リン系酸化防止剤からなる樹脂組成物であり、該樹脂組成物中におけるリン系酸化防止剤(D)の含有量が、(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計重量100重量部に対して0.05~2重量部の範囲内にあることを特徴としている。

【0010】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、芳香族ポリアミド(A)、グラフト変性ポリプロピレン(B)、脂肪族ポリアミド(C)およびリン系酸化防止剤(D)を特定の割合で含有する組成物であり、この組成物からは、特に高い韌性を有する成形体を製造することができる。そして、この成形体は高い耐熱性を有すると共に吸水率も低い。

【0011】

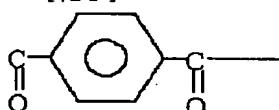
【発明の具体的説明】次に、本発明の熱可塑性樹脂組成物について具体的に説明する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、以下に示すような特定の芳香族ポリアミド(A)とグラフト変性ポリプロピレン(B)と脂肪族ポリアミド(C)とリン系酸化防止剤(D)とかなる。

【0012】本発明の組成物を構成する芳香族ポリアミド(A)は、特定のジカルボン酸成分単位[a]と、脂肪族ジアミン成分単位または脂環族ジアミン成分単位[b]とかなる繰り返し単位から構成されている。

【0013】このポリアミドを構成する特定のジカルボン酸成分単位[a]は、必須成分単位としてテレフタル酸成分単位(a-1)を有している。このようなテレフタル酸成分単位(a-1)を有する繰り返し単位は、次式[I-a]で表わすことができる。

【0014】

【化1】

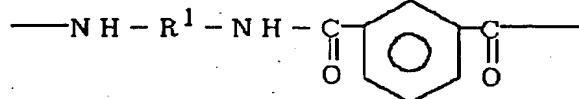


ルボン酸成分単位には、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)と脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)がある。

【0018】テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)の例としては、イソフタル酸成分単位、2-メチルテレフタル酸成分単位およびナフタレンジカルボン酸成分単位を挙げることができる。芳香族ポリアミドがテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸から誘導される成分単位を含む場合、このような成分単位としては、

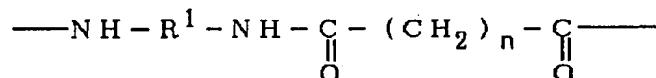
特にイソフタル酸成分単位が好ましい。

【0019】このようなテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)のうち、本発明において特に好みしいイソフタル酸成分単位を有する繰返し単位は、次\*



【0021】…[I-b]

ただし、上記式[I-b]において、R<sup>1</sup>は上記式[I-a]と同じ意味である。脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)は、通常は炭素原子数4～20、好ましくは6～12のアルキレン基を有する脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)を誘導するために用いられる脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸を挙げることができる。※



【0024】…[II]

ただし、上記式[II]において、R<sup>1</sup>は、上記と同じ意味であり、nは通常2～18、好ましくは4～10の整数を表わす。

【0025】ポリアミドを構成する繰り返し単位は、ジカルボン酸成分単位[a]とジアミン成分単位[b]とから形成されている。ここでジアミン成分単位[b]は、炭素原子数4～18の脂肪族アルキレンジアミンおよび/または脂環族ジアミンから誘導することができる。

【0026】このような脂肪族アルキレンジアミン成分の具体的な例としては、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、トリメチル-1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカンおよび1,12-ジアミノドデカンを挙げることができる。また、脂環族ジアミン成分の具体的な例としては、ジアミノシクロヘキサンを挙げることができる。

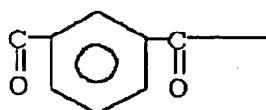
【0027】特に本発明においてジアミン成分単位としては、直鎖脂肪族アルキレンジアミンから誘導された成分単位が好ましく、このような直鎖脂肪族アルキレンジアミンとしては、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカンおよびこれらの混合物が好ましい。さらに、これらの中でも、1,6-ジアミノヘキサンが特に好ましい。

【0028】本発明の芳香族ポリアミド(A)を構成する全ジカルボン酸成分(100モル%)中におけるテレフタル酸成分単位(a-1)の含有率は20～100モル%であり、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)の含有率は0～80モル%であり、そして、脂

\*式[I-b]で表わすことができる。

【0020】

【化2】



※【0022】このポリアミドが脂肪族ジカルボン酸成分単位を有する場合、このような成分単位としては、特にアジピン酸成分単位およびセバシン酸成分単位が好ましい。ジカルボン酸成分単位[a]を構成する他のジカルボン酸成分単位として、脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)を有する繰り返し単位は、次式[II]で表わすことができる。

【0023】

【化3】

脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)の含有率は0～80モル%である。

【0029】なお、上記ポリアミドは、ジカルボン酸成分単位として、上記の主成分単位であるテレフタル酸成分単位、さらにイソフタル酸成分単位に代表されるテレフタル酸以外の二価の芳香族カルボン酸から誘導される成分単位および上述の脂肪族ジカルボン酸成分単位を有する繰り返し単位の外に、少量のトリメリット酸あるいはピロメリット酸のような三塩基性以上の多価カルボン酸成分単位を含有していてもよい。本発明で使用される芳香族ポリアミド中に、このような多価カルボン酸から誘導される成分単位は、通常は0～5モル%含有されている。

【0030】さらに、本発明で使用される芳香族ポリアミド(A)は、前記式[I-a]で表わされる繰り返し単位を主な繰り返し単位とする芳香族ポリアミドと、前記式[I-b]で表わされる繰り返し単位を主な繰り返し単位とする芳香族ポリアミドとからなる混合物であってもよい。この場合、式[I-a]で表わされる繰り返し単位を主な繰り返し単位とする芳香族ポリアミドの含有率は、通常は50重量%以上、好ましくは60重量%以上である。

【0031】本発明で使用される芳香族ポリアミド(A)について、濃硫酸中30℃の温度で測定した極限粘度[η]は、通常は0.5～3.0 dL/g、好ましくは0.5～2.8 dL/g、特に好ましくは0.6～2.5 dL/gの範囲にある。本発明で使用される芳香族ポリアミドのアミノ基含有量(メタクレゾール溶液中でバラトルエンスルホン酸を用いて中和滴定により測定した値)は、通常は0.04～0.2ミリ当量/g、好ましくは0.045～0.15ミリ当量/g、特に好ましくは0.5～

0.1ミリ当量/gの範囲内にある。

【0032】本発明で使用される芳香族ポリアミド(A)は、従来から使用されている脂肪族ポリアミドよりも高い融点を示す。すなわち本発明で使用される芳香族ポリアミド(A)は280°C以上の融点を有しており、この融点が好ましくは300~340°C、特に好ましくは310~340°Cの範囲内、さらに好ましくは310~340°Cの範囲内にある芳香族ポリアミドが特に優れた耐熱性を有している。さらに、本発明で使用される芳香族ポリアミドの非晶部におけるガラス転移温度は通常は80°C以上である。

【0033】融点および非晶部のガラス転移温度が上記の範囲内にある芳香族ポリアミドを使用することにより、成形体が高温に晒される場合であっても、この樹脂が溶融状態になりにくい。さらに上記のような芳香族ポリアミドは成形性に優れているため、この芳香族ポリアミドを用いることにより、成形体の製造が容易になる。また、この芳香族ポリアミドは、非晶部におけるガラス転移温度が80°C以上であるので、高温に晒された場合であってもクラック等が発生しにくいとの特性を有するようになる。

【0034】この芳香族ポリアミドは、特定の構造を有するため、従来の脂肪族ポリアミドの問題点とされていた吸水性に関しても低い値を示す。上記のような特性を有する芳香族ポリアミド(A)は、本発明の組成物の樹脂成分中に、40~95重量%、好ましくは50~90重量%、さらに好ましくは55~85重量%の範囲内の量で含有されている。

【0035】本発明で使用される芳香族ポリアミドは、上記のように優れた特性を有しているが、韌性に関してはさらに改良の余地があり、本発明では、種々の樹脂の内から結晶性グラフト変性ポリプロピレン(B)および脂肪族ポリアミド(C)を選択して配合し、さらに種々の酸化防止剤の中からリン系酸化防止剤(D)を選択して配合することにより成形体の韌性を向上させている。

【0036】本発明の樹脂組成物に配合される結晶性グラフト変性ポリプロピレン(B)は、結晶性ポリプロピレンをグラフト変性剤を用いて変性することにより調製することができる。

【0037】ここで変性に使用されるポリプロピレンは、結晶性でありX線回折法により測定した結晶化度が、通常は35%以上、好ましくは40%以上、さらに好ましくは45%以上、特に好ましくは50%以上である。この結晶性ポリプロピレンとしては、プロピレンの単独重合体を使用することもできるし、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を使用することもできる。ここで使用される他の $\alpha$ -オレフィンの例としては、プロピレンを除く炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィンを挙げることができる。具体的には、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-

1 オクテン-1、デセン-1およびこれらの混合物を挙げることができる。本発明で使用されるポリプロピレンは、上記のような $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰返し単位を、通常は50モル%以下、好ましくは40モル%以下、最も好ましくは30モル%以下の量で含有している。従ってこのポリプロピレンは、プロピレンから誘導される繰返し単位を、通常は50モル%以上、好ましくは40モル%以上、最も好ましくは70モル%以上の量で含有している。上記プロピレンから誘導される繰返し単位と $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰返し単位とはランダムに結合していてもよいし、また、プロピレンから誘導される繰返し単位が複数結合したユニットと、 $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰返し単位が複数結合したユニットとが結合していてもよい。さらに、例えばマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分と有機金属触媒とを含有するチーグラーナッタ系触媒を用いた多段重合法(例えば、二段重合法)を利用して、单量体としてプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを用いることにより製造される、プロピレン鎖と他の $\alpha$ -オレフィン鎖とが分子レベルで均一に混合された均一性の高い組成物あるいは両者の間で結合が形成されているブロック共重合体であってもよい(本発明において、両者を総称して「ブロック共重合体」と記載することもある)。

【0038】結晶化度が上記のよう高いポリプロピレンとしては、アイソタクチック性の高いポリプロピレンが使用される。アイソタクチックポリプロピレンを高収率で得る為にはTi、V、CrまたはZrの三塩化物とアルキルアルミニウムとを含むチーグラー型触媒を使用することが好ましい。また、ポリプロピレン中の非アイソタクチック重合体を抽出等の方法を利用して除去する方法を利用することもできる。

【0039】特に本発明においては、ポリプロピレンとして、135°Cのデカルボン化中で測定した極限粘度が通常は1~10dL/g、好ましくは1~5dL/gの範囲内にあり、ASTM-D-1238により測定したメルトフローレートが通常0.01~500g/10分、好ましくは0.05~100g/10分の範囲内にある結晶性ポリプロピレンが使用される。

【0040】本発明で使用される結晶性グラフト変性ポリプロピレンは、上記のような未変性の結晶性ポリプロピレンを不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、あるいは不飽和カルボン酸誘導体を用いてグラフト変性することにより製造される。

【0041】ここで使用される不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフルタル酸、メチルテトラヒドロフルタル酸、エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,5ジカルボン酸(ナジック酸<sup>TM</sup>)およびメチル-エンドシ

ス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,5-ジカルボン酸（メチルナジック酸<sup>TM</sup>）を挙げることができる。また、不飽和カルボン酸無水物の好適な例としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水ナジック酸および無水メチルナジック酸を挙げることができる。さらに、不飽和カルボン酸誘導体としては、上記の不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物（例：塩化マレイル）、イミド化合物（例：マレイミド）、エステル化合物（例：マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルおよびグリシジルマレート）を挙げることができる。

【0042】上記のようなグラフト変性剤は、単独であるいは組み合わせて使用することができる。このようなグラフト変性剤のうちでは、不飽和カルボン酸無水物を使用することが好ましく、無水マレイン酸または無水ナジック酸が特に好ましい。

【0043】上記のような未変性の結晶性ポリプロピレンにこのようなグラフト変性剤とグラフト重合させる方法の例としては、結晶性ポリプロピレンを溶媒に懸濁もしくは溶解させて、この懸濁液もしくは溶液にグラフト変性剤を添加してグラフト反応させる方法（溶液法）、および、結晶性ポリプロピレンとグラフト変性剤との混合物を溶融させながらグラフト反応させる方法（溶融法）等を挙げることができる。

【0044】このようなグラフト反応において、グラフト変性剤は、その反応性を考慮して使用量が設定されるが、一般には、未変性の結晶性ポリプロピレン100重量部に対して、1～5重量部の範囲内の量で使用される。

【0045】こうしてグラフト反応を行うことにより、未反応の結晶性ポリプロピレン100重量部あたり、グラフト変性剤が通常は0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の割合でグラフト重合したグラフト変性ポリプロピレンを得ることができる。

【0046】なお、このようなグラフト反応を行う際には、ラジカル開始剤を使用することによりグラフト効率を向上させることができる。ここで使用されるラジカル開始剤としては、有機ペルオキシド、有機ペルエステルおよびアゾ化合物など公知のラジカル開始剤を使用することができる。ラジカル開始剤を使用する場合に、この使用量は未変性のポリプロピレン100重量部に対して、通常は0.01～20重量部である。

【0047】こうして得られたグラフト変性ポリプロピレンは結晶性であり、X線回折法により測定した結晶化度が35%以上、好ましくは40%以上であり、特に好ましくは45%以上である。従って、このグラフト変性ポリプロピレンは、明確な融点を有している。さらに、このように結晶化度が高いため、このグラフト変性ポリプロピレンは硬質であり、このグラフト変性ポリプロピレンの引張りモジュラスは、通常は8000kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは10000kg/cm<sup>2</sup>～16000kg/cm<sup>2</sup>

の範囲内にある。

【0048】また、このグラフト変性ポリプロピレンのメルトフローレート（190°Cで測定）は、通常は0.1～30g/10分、好ましくは0.3～20g/10分、特に好ましくは0.5～15g/10分の範囲内にある。さらに、GPCにより測定したMw/Mnの値は、通常は5.5以下、好ましくは4.5以下、特に好ましくは3.5以下である。

【0049】さらに、このグラフト変性ポリプロピレン（B）について、135°Cのデカリン中で測定した極限粘度[η]は、通常は0.2～1.0dL/g、好ましくは1～5dL/gの範囲内にある。またその密度は、通常は0.82～0.96g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.84～0.92g/cm<sup>3</sup>の範囲内にある。

【0050】上記のような結晶性グラフト変性ポリプロピレン（B）は、本発明の組成物の樹脂成分中に、5～60重量%、好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは15～45重量%の範囲内の量で含有されている。

【0051】本発明の樹脂組成物には、上記のような芳香族ポリアミド（A）およびグラフト変性ポリプロピレン（B）に加えて、さらに脂肪族ポリアミド（C）が配合されている。

【0052】本発明の樹脂組成物に配合される脂肪族ポリアミド（C）としては、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとの重縮合により形成されるポリアミド、ラクタム類の開環重合により形成されるポリアミドおよび脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとラクタム類とから製造されるポリアミドが挙げられる。

【0053】このようなポリアミドは、一般に次式で表される構造を有している。



このような脂肪族ポリアミドの具体的な例としては、ポリテトラメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンスペラミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリヘキサメチレンウンデカンアミドおよびポリヘキサメチレンドデカンアミドのような脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから形成されるポリアミド；ならびに、ポリカブロラクタム、ポリウンデカンアミドおよびポリドデカンアミドのようなラクタム類またはアミノカルボン酸から形成されるポリアミドを挙げることができる。

【0054】本発明においては、上記脂肪族ポリアミドのうちでは、ポリカブロラクタム、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンスペラミド、ポリウンデカンアミドおよびポリヘキサメチレンドデカンアミドのいずれかを使用することが好ましい。

【0055】さらに、このような脂肪族ポリアミド（C）の極限粘度[η]（30°Cの濃硫酸中で測定した値）は、通常は0.3～4dL/g、好ましくは0.4～3dL

/gの範囲内にある。

【0056】本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、上記のような脂肪族ポリアミド(C)は、組成物の樹脂成分中に0~20重量%の範囲内の量で配合されている。従って、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、脂肪族ポリアミド(C)を含有していない組成物と、脂肪族ポリアミド(C)を含有する組成物とがある。本発明の熱可塑性樹脂組成物が脂肪族ポリアミド(C)を含有する場合に、樹脂成分中における脂肪族ポリアミド(C)の含有率は、20重量%以下であり、さらにこの含有率を1~20重量%、好ましくは5~15重量%の範囲内に設定することにより韌性に優れた成形体を形成することができる。

【0057】なお、ここで上記芳香族ポリアミド(A)と結晶性グラフト変性ポリプロピレン(B)と脂肪族ポリアミド(C)の合計量は100重量%である。本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらにリン系酸化防止剤(D)が配合されている。一般に、樹脂に配合される酸化防止剤として、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤および脂肪族カルボン酸系の安定剤などが知られているが、本発明においては、これらの種々の酸化防止剤等の中でリン系酸化防止剤を使用することにより、特に成形体の韌性が向上する。

【0058】本発明の熱可塑性樹脂組成物に配合されるリン系酸化防止剤(D)の例としては、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、トリフェニルホスファイト、2-エチルヘキシル酸ホスフェート、ジラウリルホスファイト、トリ-isoo-オクチルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリラウリル-トリ-チオホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペントエリスリトールジホスファイト、トリス(モノノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-ジ-トリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチル)トリデシルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチル-ジ-トリデシル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペントエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペントエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビスフェニレンジホスフォナイト、ジステアリルペントエリスリトールジホスファイト、トリデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ソルビット-トリス-ホスファイト-ジステアリル-モノ-C<sub>10</sub>-ジオールエステルおよ

びビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)ペントエリスリトールジホスファイトを挙げることができる。これの中でもビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペントエリスリトール-ジ-ホスファイトおよびビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペントエリスリトール-ジ-ホスファイトなどのペントエリスリトール-ジ-ホスファイト系のリン系酸化防止剤、並びに、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビスフェニレンジホスフォナイトを配合することにより成形体の耐熱性が向上する。

【0059】このリン系酸化防止剤は単独あるいは組み合わせて使用することができる。このリン系酸化防止剤(D)は、(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計重量100重量部に対して、0.05~2重量部の量で使用される。特にこのリン系酸化防止剤を0.1~1.5重量部の範囲内の量で使用することが好ましく、0.2~1.0重量部の範囲内の量で使用することが特に好ましい。

【0060】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、上記のリン系酸化防止剤(D)に加えて、他の酸化防止剤を併用することができる。リン系酸化防止剤(D)と共に使用できる酸化防止剤の例としては、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤を挙げることができる。

【0061】ここで使用されるフェノール系酸化防止剤の例としては、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、スチレン化フェノール、4ヒドロキシ-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,5-ジ-tert-ブチル-ハイドロキノン、シクロヘキシルフェノール、ブチルヒドロキシアニゾール、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソ-ブロビリデンビスフェノール、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1-ビス-(4-ヒドロオキシ-フェニル)シクロヘキサン、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,6-ビス(2'-ヒドロオキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルメチルベンジル)4-メチル-フェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロオキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス-メチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロオキシ-ベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロオキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロオキシフェニル)イソシアヌレート、トリス[β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル-オキシエ

13

チル】イソシアネート、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)およびN,N-ヘキサメチレンビス(3,5-tert-ブチルフェノール-4-ヒドロキシシンナムアミド)を挙げることができる。

【0062】また、アミン系酸化防止剤の例としては、4,4'-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ- $\beta$ -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシリ-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、アルドール- $\alpha$ -ナフチルアミン、2,2,4,-トリメチル-1,2-ジハイドロキノンのポリマーおよび6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンを挙げることができる。

【0063】さらに、イオウ系酸化防止剤の例としては、チオビス( $\beta$ -ナフトール)、チオビス(N-フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン)、2-メルカブトベンゾチアゾール、2-メルカブトベンゾイミダゾール、ドデシルメルカブタン、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルジチルジチオカルバメート、ニッケルイソプロピルキサンテート、ジラウリルチオジプロピオネットおよびジステアリルチオジプロピオネットを挙げることができる。

【0064】これらの他の酸化防止剤は、単独あるいは組み合わせて使用することができる。これらの他の酸化防止剤の中でも特にフェノール系酸化防止剤および/またはアミン系酸化防止剤を併用することが好ましい。

【0065】これらの他の酸化防止剤は、(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計重量100重量部に対して、通常は2重量部以下の量で、好ましくは0.1~1.0重量部の範囲内の量で使用される。

【0066】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記のように特定のポリアミド(A)とグラフト変性共重合体(B)と脂肪族ポリアミド(C)と、さらにリン系酸化防止剤(D)からなるが、さらに本発明の組成物には、特性を損なわない範囲内で、上記の成分の他に無機充填剤、有機充填剤、熱安定剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、天然油、合成油およびワックス等の添加剤が配合されていてもよい。

【0067】たとえば、無機充填剤として使用される繊維の好適な例としては、ガラス繊維、炭素繊維およびホウ素繊維を挙げることができる。このような繊維状の充填剤としては特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維を使用することにより、組成物の成形性が向上すると共に、熱可塑性樹脂組成物から形成される成形体の引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性および熱変形温度などの耐熱特性が向上する。上記のようなガラス

14

繊維の平均長さは、通常は、0.1~20mm、好ましくは0.3~6mmの範囲にあり、アスペクト比が、通常は10~2000、好ましくは30~600の範囲にある。平均長さおよびアスペクト比がこのような範囲にあるガラス繊維を使用することが好ましい。このようなガラス繊維は、本発明の組成物中の樹脂成分100重量部に対して、通常200重量部以下の量で、好ましくは5~180重量部の量で、さらに好ましくは5~150重量部の量で配合される。

【0068】上記の無機繊維状充填材の他、本発明においては、粉末状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の充填材を使用することができる。このような充填材の例としては、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、二酸化チタン、タルク、ケイソウ土、クレー、カオリン、ガラス、マイカ、セッコウ、ベンガラ、酸化亜鉛などの粉状あるいは板状の無機化合物、チタン酸カリウム等の針状無機化合物、ポリバラフェニレンテレフタルアミド、ポリメタフェニレンテレフタルアミド、ポリバラフェニレンイソフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸(イソフタル酸)との縮合物、バラ(メタ)アミノ安息香酸の縮合物などの全芳香族ポリアミド、ジアミノジフェニルエーテルと無水トリメリット酸または無水ビロメリット酸との縮合物などの全芳香族ポリアミドイミド、全芳香族ポリエスチル、全芳香族ポリイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリイミダゾフェナントロリンなどの複素環含有化合物、ポリテトラフルオロエチレンなどから形成されている粉状、板状、繊維状あるいはクロス状などの二次加工品などを挙げることができる。

【0069】これらの充填材の中でも、粉末状の充填材、特にタルクを使用することが好ましい。これらの充填材は、2種以上混合して使用することもできる。また、これらの充填材をシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。なお、このような粉末状の充填材の平均粒径は、通常0.1~200μm、好ましくは1~100μmの範囲内にある。

【0070】このような粉末状の充填材は、組成物中の樹脂成分100重量部に対して、通常200重量部以下の量で、好ましくは100重量部以下の量で、特に好ましくは0.5~50重量部の量で使用される。

【0071】また、本発明の樹脂組成物には、本発明の組成物の特性を損なわない範囲内で、耐熱性樹脂を配合することもできる。このような耐熱性熱可塑性樹脂の例としては、PPS(ポリフェニレンスルフィド)、PPE(ポリフェニレンエーテル)、PES(ポリエーテルスルフォン)、PEI(ポリエーテルイミド)およびLCP(液晶ポリマー)などを挙げることができ、さらにこれらの樹脂の変性物を挙げることができる。特に本発

50

明においてはポリフェニレンスルフィドが好ましい。このような耐熱性熱可塑性樹脂は、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計量に対して、通常は50重量%未満、好ましくは0~40重量%である。

【0072】このような組成を有する本発明の熱可塑性樹脂組成物の熱変形温度（荷重：18.6Kgで測定した値）は通常は70~150°C、好ましくは80~120°Cの範囲内にあり、熱可塑性でありながら非常に高い耐熱性を示す。

【0073】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記芳香族ポリアミド(A)とグラフト変性共重合体(B)、脂肪族ポリアミド(C)およびリン系酸化防止剤(D)、さらに必要により添加剤と他の樹脂とを混合して溶融することにより調製することができる。たとえば、前記芳香族ポリアミド(A)、グラフト変性共重合体(B)および脂肪族ポリアミド(C)を溶融しながら、リン系酸化防止剤、さらに必要により前記充填材あるいは必要により他の樹脂を配合して混練するなどの方法により調製することができる。この際、押し出し機、ニーダーなどのような通常の混練装置を用いることができる。

【0074】このようにして混練することにより、通常の場合、芳香族ポリアミド(A)中にグラフト変性共重合体(B)および脂肪族ポリアミド(C)が微細に分散した状態になる。所謂ポリマー・アロイを形成する。

【0075】上記のようにして調製した熱可塑性樹脂組成物を用いて、通常の溶融成形法、例えば圧縮成形法、射出成形法または押し出し成形法などを利用することにより、所望の形状の成形体を製造することができる。

【0076】例えば、本発明の樹脂組成物を、シリンドラム温度が350~300°C程度に調製された射出成形機に投入して溶融状態にして、所定の形状の金型内に導入することにより成形体を製造することができる。

【0077】本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて製造される成形体の形状に特に制限はなく、例えば電動工具および一般工業部品、ギヤおよびカムなどのような機械部品、ならびに、プリント配線基板および電子部品のハウジングなどのような電子部品などを形成するための樹脂として使用することができる。さらに、本発明の樹脂組成物は、自動車内外装部品、エンジンルーム内部品および自動車電装部品などを形成するための樹脂としても好適である。特に本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えばバンパーのように耐衝撃性を必要とされる自動車用部品、耐熱性を必要とするエンジンルーム内部品を形成するための樹脂として好適である。

【0078】

【発明の効果】本発明により、耐熱性、低吸水性、成形性等の特性に優れた新規な熱可塑性樹脂組成物が提供される。この熱可塑性樹脂組成物から形成された成形体は、低吸水性であると共に、耐熱性および成形性のバランスに優れている。さらに、この成形体は、優れた韌性

を有しており、具体的には、本発明の組成物を用いることにより、成形体の伸び率および耐衝撃性が大幅に向上する。

【0079】しかもこのような韌性の向上によっても、芳香族ポリアミドが本質的に有している他の優れた特性、例えば機械的強度、低吸水性などの特性が低下することがない。

【0080】次に本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定的に解釈されるべきではない。

【0081】

【合成例1】以下に記載するようにして3種類の芳香族ポリアミド(ポリアミドA、ポリアミドBおよびポリアミドC)を調製した。

#### 【0082】芳香族ポリアミドAの調製

1,6-ジアミノヘキサン255.6g(2.2モル)、テレフタル酸201g(1.2モル)およびアジビン酸144.7g(0.99モル)と、触媒として次亜リン酸ナトリウム0.45g( $4.25 \times 10^{-3}$ モル)と、イオン交換水148mlとを1リットルの反応器に仕込み、窒素置換後、250°C、35Kg/cm<sup>2</sup>の条件で1時間反応を行った。テレフタル酸とアジビン酸とのモル比は5:4.5である。

【0083】1時間経過後、この反応器内に生成した反応生成物を、この反応器と連結され、かつ圧力を約10Kg/cm<sup>2</sup>低く設定した受器に抜き出し、極限粘度(30°C濃硫酸中で測定、以下同様)[η]が0.15dL/gのポリアミド前駆体545gを得た。

【0084】次いで、このポリアミド前駆体を乾燥し、二軸押出機を用いてシリンドラム設定温度330°Cで溶融重合して芳香族ポリアミドを得た。この芳香族ポリアミドAの組成は次の通りである。

【0085】ジカルボン酸成分単位におけるテレフタル酸成分単位の含有率は、55モル%、アジビン酸成分単位の含有率は、45モル%である。また、この芳香族ポリアミドの物性は次の通りである。

極限粘度(30°C濃硫酸中で測定)…1.04dL/g、融点…312°C

ガラス転移温度…80°C

#### 【0086】芳香族ポリアミドBの調製

上記ポリアミドAの調製において、アジビン酸を使用せずに、イソフタル酸をテレフタル酸:イソフタル酸のモル比が70:30になるように使用した以外は同様にして芳香族ポリアミドを調製した。

【0086】この芳香族ポリアミドAの組成は次の通りである。ジカルボン酸成分単位におけるテレフタル酸成分単位の含有率は、70モル%、アジビン酸成分単位の含有率は、30モル%である。

【0087】またこの芳香族ポリアミドの物性は次の通りである。

17

極限粘度(30°C濃硫酸中で測定)…0.94 dl/g

融点 … 325°C

ガラス転移温度 … 125°C

芳香族ポリアミドCの調製

上記ポリアミドAの調製において、酸成分として、テレフタル酸:イソフタル酸:セバシン酸を70:20:10のモル比で使用した以外は同様にして芳香族ポリアミドを調製した。

【0088】この芳香族ポリアミドCの組成は次の通りである。ジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位の含有率は、70モル%、イソフタル酸成分単位の含有率は、20モル%、セバシン酸成分単位の含有率は、10モル%である。

【0089】またこの芳香族ポリアミドの物性は次の通りである。

極限粘度(30°C濃硫酸中で測定)…1.05 dl/g

融点 … 316°C

ガラス転移温度 … 110°C \*

ASTM-D-1238により測定したメルトフローレート…0.5 g/10分

X線回折法により測定した結晶化度 … 49%

変性ホモポリプロピレンの調製

エチレン含量が0.2モル%であり、ASTM-D-1238により測定したメルトフローレートが0.5 g/10分のホモポリプロピレンと、このホモポリプロピレン100重量部に対して1重量部の無水マレイン酸を配合して溶融状態でグラフト変性反応を行うことによりグラフト変性ホモポリプロピレンを得た。

ASTM-D-1238により測定したメルトフローレート…0.5 g/10分

X線回折法により測定した結晶化度 … 58%

## 【0096】

【合成例3】市販の脂肪族ポリアミド（ナイロン）として、ナイロン6（NY6、東レ（株）製、商品名：CM1021）、ナイロン11（NY11、東レ（株）製、商品名：リルサンBMNO）、ナイロン610（NY610、ダイセルヒュルス（株）製）を用意した。

## 【0097】

【参考例1】表1に示すように、上記合成例1で調製したポリアミドAを70重量部と、合成例2に記載した変性プロックポリプロピレン20重量部、合成例3に記載したナイロン6（NY6）10重量部を混練したのち、ペレタイズした。

【0098】こうして得られたペレットを用いて試験片を調製し、この試験片について、引張強度、破断点伸度、23°Cにおけるアイソット衝撃強度（ノッチ有り）、加熱撓み温度（HDT）を測定した。測定方法は次の通りである。

【0099】引張強度：ASTM-D-638により測定した。

破断点伸度：ASTM-D-638により測定した。

アイソット衝撃強度：ASTM-D-256により測定した。測定温度23°C、ノッチ有り。

【0100】加熱撓み温度（HDT）：ASTM-D-648によ

50

18

## \* 【0090】

【合成例2】以下に記載する特性および組成を有する変性プロックポリプロピレンおよび変性ホモポリプロピレンを用意した。

【0091】変性プロックポリプロピレンの調製

エチレン含量が30モル%であり、ASTM-D-1238により測定したメルトフローレートが0.5 g/10分のエチレン・プロピレンプロック共重合体と、このプロック共重合体100重量部に対して1重量部の無水マレイン酸を配合して溶融状態でグラフト変性反応を行うことによりグラフト変性エチレン・プロピレンプロック共重合体を得た。

【0092】このグラフト変性エチレン・プロピレンプロック共重合体における無水マレイン酸のグラフト量は、0.37重量%であった。このグラフト変性エチレン・プロピレンプロック共重合体の物性は次の通りである。

## 【0093】

ASTM-D-1238により測定したメルトフローレート…0.5 g/10分

X線回折法により測定した結晶化度 … 49%

※ リプロピレンを得た。

【0094】このグラフト変性ホモポリプロピレンにおける無水マレイン酸のグラフト量は、0.21重量%であった。このグラフト変性エチレン・プロピレンプロック共重合体の物性は次の通りである。

## 【0095】

ASTM-D-1238により測定したメルトフローレート…0.5 g/10分

X線回折法により測定した結晶化度 … 58%

り測定した。次いで、同様にして調製した試料を150°Cで24時間加熱した後に引張強度および破断点伸度を測定した。

【0101】結果を表1に記載する。

## 【0102】

【実施例1～6】上記合成例1で調製したポリアミドA、BあるいはC、合成例2に記載した変性プロックポリプロピレンあるいは変性ホモポリプロピレン、および、合成例3に記載したナイロンと、酸化防止剤とを表1に記載する比率で混練したのち、ペレタイズした。

【0103】こうして得られたペレットを用いて試験片を調製し、上記参考例1と同様にして、この試験片について、引張強度、破断点伸度、23°Cにおけるアイソット衝撃強度（ノッチ有り）、加熱撓み温度（HDT）を測定した。

【0104】結果を表1に記載する。

## 【0105】

【比較例1～5】上記合成例1で調製したポリアミドA、BあるいはC、合成例2に記載した変性プロックポリプロピレンあるいは変性ホモポリプロピレン、および、合成例3に記載したナイロンを表1に記載する比率で混練したのち、ペレタイズした。

【0106】こうして得られたペレットを用いて試験片

を調製し、上記参考例1と同様にして、この試験片について、引張強度、破断点伸度、23°Cにおけるアイソップ衝撃強度（ノッチ有り）、加熱撓み温度（HDT）を\*

\*測定した。

【0107】結果を表1に記載する。

【0108】

【表1】

表1

	参考例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリアミドA	7.0	7.0	6.5	7.0	5.5	-	-	8.0	6.0	-	-	8.0
ポリアミドB	-	-	-	-	-	7.0	-	-	-	8.0	-	-
ポリアミドC	-	-	-	-	-	-	5.5	-	-	-	6.0	-
変性アーリング比%	2.0	2.0	2.5	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0
変性ホスリング比%	-	-	-	-	4.0	-	4.0	-	4.0	-	4.0	-
ポリアミドNY6	1.0	1.0	1.0	-	5	1.0	5	-	-	-	-	2.0
ポリアミドNY11	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーン化防止剤A	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	-	-	-	-	-	-
シリコーン化防止剤B	-	-	0.5	-	0.5	-	0.5	-	-	-	-	-
ミン系酸化防止剤	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フェル系酸化防止剤	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	630	650	630	580	720	540	680	620	780	540	880	880
破断伸度 (%)	42	91	87	76	65	85	65	28	15	24	10	22
曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1000	1010	930	970	900	1040	870	1050	990	1100	850	1360
曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	24800	24900	23200	24100	26900	25700	22800	25500	28000	36700	22100	32400
衝撃強度 (kg/cm <sup>2</sup> ・cm)	10	14	13	14	11	17	14	12	9	15	10	6
HDT (°C)	89	88	85	88	94	118	106	94	100	123	110	81
熱処理後												
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	640	670	620	650	610	760	560	730	660	820	600	930
破断伸度 (%)	25	59	57	48	37	33	39	16	9	13	7	14

フロントページの続き

(51) Int.CI.  
C 08 L 77:00)  
(C 08 L 77/06  
51:06  
77:00)

識別記号 施内整理番号 F I

技術表示箇所

(72)発明者 豊田昭徳  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72)発明者 網本良勝  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 池尻文利  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内  
(72)発明者 加藤哲男  
静岡県榛原郡榛原町布引原206-1 矢崎部品株式会社内  
(72)発明者 神田政博  
静岡県榛原郡榛原町布引原206-1 矢崎部品株式会社内